

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-158693

(43)Date of publication of application : 19.06.1990

(51)Int.Cl.

C10M169/04
 //(C10M169/04
 C10M105:18
 C10M107:34
 C10M129:72
 C10M129:74
 C10M131:04
 C10M147:02)
 C10N 30:08
 C10N 40:30

(21)Application number : 63-313053

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 13.12.1988

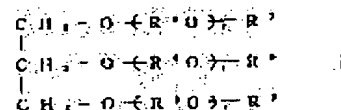
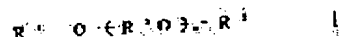
(72)Inventor : KANEKO MASATO

(54) REFRIGERATION MACHINE OIL COMPOSITION FOR FLUOROALKANE REFRIGERANT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject new composition containing a polyglycol compound and a dibasic acid ester, etc., exhibiting excellent solubility in a fluoroalkane refrigerant at high temperature and having good lubricity.

CONSTITUTION: The objective composition contains (A) a polyglycol compound expressed preferably by formula I and/or formula II (R1, R3 and R7 to R9 are H, hydrocarbon group or acyl; R2 and R4 R6 are 2-6C alkylene; p, r and s are ≥ 2) and (B) one or more substances selected from dibasic acid ester, fluorinated oil, polyhydric alcohol ester and fluorinated silicone. The amount of the component B is usually 0.01-50wt.% (especially 0.1-30wt.%) based on the sum of A and B.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

2/8

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-158693

⑬ Int. Cl.³
C 10 M 169/04
//C 10 M 169/04
105:18
107:34
129:72
129:74
131:04
147:02
C 10 N 30:08
40:30

識別記号 庁内整理番号
6779-4H

⑭ 公開 平成2年(1990)6月19日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 フッ化アルカン系冷媒用冷凍機油組成物

⑯ 特 願 昭63-313053

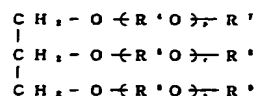
⑰ 出 願 昭63(1988)12月13日

⑱ 発 明 者 金子 正 人 千葉県市原市姉崎海岸24番地4 出光興産株式会社内

⑲ 出 願 人 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 久保田 藤郎

発 明 者 金子 正 人



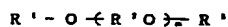
1. 発明の名称

フッ化アルカン系冷媒用冷凍機油組成物

2. 特許請求の範囲

1 (A) ポリグリコール化合物と、(B) (イ) 二塩基酸エステル、(ロ) フッ素化油、(ハ) 多価アルコールエステル及び(ニ) フッ化シリコンの中から選ばれた少なくとも1種とを含有することを特徴とするフッ化アルカン系冷媒用冷凍機油組成物。

2 ポリグリコール化合物が、一般式



(式中のR'及びR''は、それぞれ水素原子、炭化水素基又はアシル基であり、それらは同一であってもよいし、たがいに異なってもよく、R'''は炭素数2～6のアルキレン基、mは2以上の数である)

で表わされる化合物、及び一般式

(式中のR'、R''及びR'''は、それぞれ炭素数2～6のアルキレン基であり、それらは同一であってもよいし、たがいに異なってもよく、R'、R''及びR'''は、それぞれ水素原子、炭化水素基又はアシル基であり、それらは同一であってもよいし、たがいに異なってもよく、p、r及びsは、それぞれ2以上の数であり、それらは同一であってもよいし、たがいに異なってもよい)で表わされる化合物の中から選ばれた少なくとも1種である請求項1記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は新規なフッ化アルカン系冷媒用冷凍機油組成物に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、フッ化アルカン系冷媒、特にフロン-134aやフロン-134に対する高温溶解性に優れ、これらの冷媒を使用する冷凍機に好適

| |
|---------------|
| FP04-0241- |
| ODWO-NM |
| 04.11.09 |
| SEARCH REPORT |

特開平2-158693 (2)

な冷凍機油組成物に関するものである。

〔従来の技術〕

冷凍機には冷媒として、アンモニア、炭酸ガス、フロンガス、亜硫酸ガス、メチルクロリドなどが用いられており、これらの中でフロンガスは、冷媒として優れた特性を有することから、圧縮型冷凍機をはじめ、各種冷凍機の冷媒として広く用いられている。

しかしながら、従来冷媒としてよく用いられているフロン-12などは、オゾン層を破壊するおそれがあることから、最近、世界的にその規制が厳しくなりつつあり、そのため新しい冷媒として、オゾン層を破壊するおそれの少ないフロン-134aや、フロン-134のようなフッ化アルカン系冷媒が注目されるようになってきた。そして、これらの冷媒に対して適合性のよい冷凍機油として、ポリグリコール化合物が提案されている(米国特許第4,755,316号明細書など)。

一方、冷凍機の運転条件は、近年インバータ化、コンプレッサの回転数の増加など、ますます

過酷になってきており、冷凍機油に対しては、高温におけるより一層良好な安定性と潤滑性とが要求されるようになってきた。

しかしながら、前記ポリグリコール化合物は、フロン-134aやフロン-134のようなフッ化アルカン系冷媒に対する高温溶解性が不十分であるという欠点を有しており、その改良が望まれていた。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、このような事情のもとで、フロン-134aやフロン-134のようなフッ化アルカン系冷媒に対する高温溶解性に優れ、かつ良好な潤滑性能を有し、これらの冷媒を使用する冷凍機に好適な冷凍機油組成物を提供することを目的としてなされたものである。

〔課題を解決するための手段〕

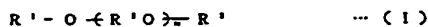
本発明者らは、前記の好ましい性質を有するフッ化アルカン系冷媒用冷凍機油組成物を開発するために鋭意研究を重ねた結果、ポリグリコール化合物と特定の化合物とを含有する組成物が、前記目

的に適合しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、(A)ポリグリコール化合物と、(B)(イ)二塩基酸エステル、(ロ)フッ素化油、(ハ)多価アルコールエステル及び(ニ)フッ化シリコンの中から選ばれた少なくとも1種とを含有することを特徴とするフッ化アルカン系冷媒用冷凍機油組成物を提供するものである。

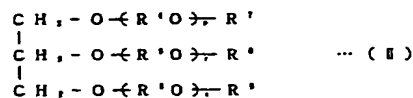
以下、本発明を詳細に説明する。

本発明組成物において、(A)成分として用いられるポリグリコール化合物は特に制限はないが、一般式



(式中の R^1 及び R^3 は、それぞれ水素原子、炭化水素基又はアシル基であり、それらは同一であってもよいし、たがいに異なってもよく、 R^2 は炭素数2～6のアルキレン基、 m は2以上の数である)

で表わされる化合物、及び一般式



(式中の R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ炭素数2～6のアルキレン基であり、それらは同一であってもよいし、たがいに異なってもよく、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ水素原子、炭化水素基又はアシル基であり、それらは同一であってもよいし、たがいに異なってもよく、 p 、 q 及び r は、それぞれ2以上の数であり、それらは同一であってもよいし、たがいに異なってもよい)で表わされる化合物の中から選ばれた少なくとも1種が用いることが好ましい。

前記一般式(I)における R^1 及び R^3 、一般式(II)における R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ水素原子、炭化水素基又はアシル基であり、炭化水素基としては炭素数1～30、好ましくは1～12のアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基が挙げられる。このような炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、

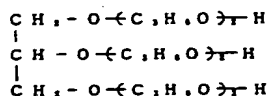
特開平2-158693 (3)

イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基、各種ウンデシル基、各種ドデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、フェニル基、トリル基、ベンジル基、フェネチル基などを挙げることができる。

また、アシル基としては、炭素数1-30、好ましくは1-12の脂肪族カルボン酸、脂環式カルボン酸、芳香族カルボン酸から由来するものが挙げられる。このようなアシル基としては、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カブロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、シクロヘキサンカルボン酸、安息香酸などのカルボン酸から由来するものが挙げられる。

また、前記一般式(I')におけるR'、一般式(II')におけるR'、R'及びR'は、それぞれ炭素数2-6のアルキレン基、好ましくはエチレン基、プロピレン基、ブチレン基などを挙げることができる。該一般式(I)及び(II)で表わされ

としては



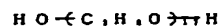
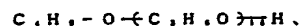
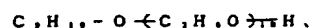
を挙げることができる。

前記一般式(I)及び(II)で表わされるポリグリコール化合物は、従来公知の方法によって製造することができる。例えば前記一般式(I)で表わされるポリグリコール化合物の製造方法については、エチレンオキシドやプロピレンオキシドなどの炭素数2-6のアルキレンオキシドを、水や水酸化アルカリを開始剤として重合させることにより、両末端に水酸基を有するポリグリコールを得ることができるし、またこのようにして得られたポリグリコールの水酸基の一方又は両方を公知の方法によりエーテル化やエステル化することによって、末端にエーテル結合やエステル結合を有するポリグリコール誘導体を得ることができる。

さらに所望炭素数のアルコール類若しくはフェノール類又はそのアルカリ金属塩を開始剤として、

るポリグリコール化合物においては、1分子中に含まれる繰返し単位のオキシアルキレン基は同一であってもよいし、異なるものであってもよい。

前記一般式(I)におけるR'及びR'は、同一であってもよいし、たがいに異なっているもよいが、好ましくはそれらのいずれかが炭化水素基、さらに好ましくはアルキル基である。該一般式(I)で表わされるポリグリコール化合物の具体例としては、



などを挙げることができる。

前記一般式(II)におけるR'、R'及びR'は同一であってもよいし、たがいに異なっているもよい。また、R'、R'及びR'は同一であってもよいし、たがいに異なっているもよいが、これらのすべてが水素原子であることが好ましい。さらにp、r及びsは同一であってもよいし、たがいに異なっているもよい。このようなものの具体例

炭素数2-6のアルキレンオキシドを重合させることにより、一方の末端にエーテル結合を有し、他方の末端に水酸基を有するポリグリコール誘導体を得ることができるし、また、このものの水酸基をエーテル化又はエステル化することにより、両末端にエーテル結合又はエーテル結合とエステル結合とを有するポリグリコール誘導体を得ることができる。

前記一般式(II)で表わされるポリグリコール化合物の製造方法については、グリセリン又はそのアルカリ金属塩を開始剤として、炭素数2-6のアルキレンオキシドを重合させることにより、末端に水酸基3個を有するグリセリンのポリグリコールエーテルを得ることができるし、このものの水酸基を公知の方法によりエーテル化又はエステル化することにより、末端にエーテル結合又はエステル結合を有するグリセリンのポリグリコールエーテルを得ることができる。

本発明組成物においては、前記(A)成分は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用い

特開平2-158693 (4)

てもよい。

本発明組成物においては、(B)成分として、
(イ)二塩基酸エステル、(ロ)フッ素化油、
(ハ)多価アルコールエステル及び(ニ)フッ化シリコンの中から選ばれた少なくとも1種が用いられる。

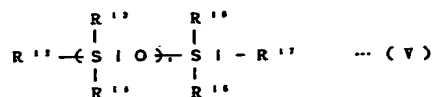
前記(イ)成分の二塩基酸エステルとしては、例えば一般式



(式中の R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ炭素数1~20のアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基であり、それらは同一であってもよいし、たがいに異なってもよく、Aはアルキレン基、シクロアルキレン基又はフェニレン基である)で表わされる化合物が用いられる。このような二塩基酸エステルの代表例としては、アジピン酸ジ2-エチルヘキシル、セバシン酸ジ2-エチルヘキシル、シクロヘキサノン-1,4-ジカルボン酸ジ2-エチルヘキシル、フタル酸ジイソデシルなどが挙げられる。

ルエステルの代表例としては、トリメチロールプロパノ酸エステル、ペンタエリスリトールプロピオン酸エステル、ペンタエリスリトールカブロン酸エステル、トリメチロールプロパンアジピン酸エステルなどが挙げられる。

さらに、(ニ)成分のフッ化シリコンとしては、例えば一般式

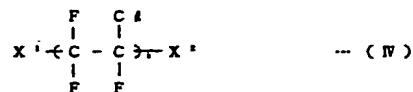


(式中の R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は、少なくとも1つが炭素数1~30のフッ素置換炭化水素基であり、残りが炭素数1~30の炭化水素基、アシル基、アルコキシ基又はフッ素置換炭化水素基であって、それらは同一であってもよいし、たがいに異なってもよく、 n は0又は1以上の整数である)

で表わされる化合物を挙げることができる。

前記一般式(V)で表わされるフッ化シリコン中の炭化水素基は、アルキル基、シクロアルキ

該(ロ)成分のフッ素化油としては、例えば一般式



(式中のX'及びX''は、それぞれハロゲン原子であり、それらは同一であってもよいし、たがいに異なってもよく、 n は平均分子量が250~1500になるような数である)

で表わされるモノクロロトリフルオロエチレン重合体が好ましく挙げられる。このモノクロロトリフルオロエチレン重合体としては、例えばダイフロイル10、ダイフロイル20(いずれもダイキン工業(株)製、商品名)などが市販されている。

該(ハ)成分の多価アルコールエステルとしては、例えばネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなどの多価アルコールの一価脂肪酸や二価脂肪酸のエステルが好ましく用いられる。このような多価アルコー

ル基又はアリール基であり、また、フッ素置換炭化水素基は、これらの炭化水素基の少なくとも1つの水素原子がフッ素原子と置換したものである。さらに、アルコキシ基及びアシル基は、それぞれ酸素原子及びカルボニル基を除いた残基がアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基から成るものである。このようなフッ化シリコンの代表的なものとして、LS-8210(信越化学工業(株)製、商品名)が市販されている。

本発明組成物においては、前記の(イ)成分、(ロ)成分、(ハ)成分及び(ニ)成分の中から選ばれた少なくとも1種を(B)成分として、(A)成分に配合される。該(B)成分の配合量は、(A)成分と(B)成分との合計量に対し、通常0.01~50重量%、特に0.1~30重量%の範囲で選ばれる。この量が0.01重量%未満ではフッ化アルカン系冷媒に対する高温溶解性の向上効果が十分に発揮されないし、50重量%を超えると安定性または混合安定性を低下するものがある。

特開平2-158693 (5)

本発明のフッ化アルカン系冷凍機用冷凍機油組成物には、所望に応じ、本発明の目的を損なわない範囲で、従来冷凍機油に慣用されている各種添加剤、例えば摩耗防止剤、酸化防止剤、金属不活性化剤、塩素捕捉剤、消泡剤、流動点降下剤、粘度指数向上剤などを添加することができる。

〔実施例〕

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1～6、比較例1、2

第1表に示す配合組成の冷凍機油を調製し、内容積約10mlのガラス製耐圧容器に、前記冷凍機油と冷凍のフロン-134aとを、重量比1:9の割合で封入したのち、均一に相溶している状態から徐々に昇温し、油と冷凍とが分離する温度（高温臨界溶解温度）を測定した。その結果を第1表に示す。

第 1 表

| | 冷凍機油成分組成 (重量%) | | | | | | 高温臨界溶解温度(℃) |
|-------|----------------|------|-----------|-----|-----|-----|-------------|
| | (A) 成分 | | (B) 成分配合量 | | | | |
| | 種類 | 配合量 | (イ) | (ロ) | (ハ) | (ニ) | |
| 実施例 1 | A-1 | 87 | 13 | - | - | - | 62.0 |
| 実施例 2 | A-1 | 76 | - | 24 | - | - | 64.0 |
| 実施例 3 | A-1 | 89 | - | - | 11 | - | 57.5 |
| 実施例 4 | A-1 | 90 | - | - | - | 10 | 59.0 |
| 実施例 5 | A-1 | 99.9 | - | 0.1 | - | - | 53.5 |
| 比較例 1 | A-1 | 100 | - | - | - | - | 51.5 |
| 実施例 6 | A-2 | 80 | - | 20 | - | - | 67.5 |
| 比較例 2 | A-2 | 100 | - | - | - | - | 57.0 |

注 各成分の種類

A-1: ユニループMB11

〔日本油脂(株)製、ポリプロピレングリコールモノブチルエーテル〕

A-2: サンニックスGP1000

〔三洋化成工業(株)製、グリセリンのプロピレンオキシド付加物〕

(イ): ジオクチルアジベートDOA

〔三菱モンサント化成(株)製、二塩基酸エステル〕

(ロ): ダイフロイル10

〔ダイキン工業(株)製、フッ素化油〕

(ハ): ユニスターH306

〔日本油脂(株)製、多価アルコールエステル〕

(ニ): LS-8210

〔信越化学工業(株)製、フッ化シリコーン〕

特開平2-158693 (6)

〔発明の効果〕

本発明のフッ化アルカン系冷媒用冷凍機抽組成物は、オゾン層を破壊するおそれの少ない冷媒として注目されているフロン-134aやフロン-134をはじめフロン-116、フロン-123、フロン-141b、フロン-142b、フロン-152aのようなフッ化アルカン系冷媒に対する高圧溶解性に優れ、かつ良好な潤滑性能を有することから、前記冷媒を使用する冷凍機に好適に用いられる。

特許出願人 出光興産株式会社

代理人 弁理士 久保田 藤 郎

